

DERWENT-ACC-NO: 1970-54257R

DERWENT-WEEK: 197030

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepn of compact, transparent glass-ceramic -  
articles

PATENT-ASSIGNEE: JENAER GLASWERK SCHOTT & GEN [ZEIS] , JENAER  
GLASWERK SCHOTT  
AN [JENA]

PRIORITY-DATA: 1969DE-1902432 (January 18, 1969)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
NL 7000538 A		N/A
000 N/A		
DE 1902432 A		N/A
000 N/A		
DE 1902432 B <del>A</del>	October 14, 1976	N/A
000 N/A		
FR 2037044 A		N/A
000 N/A		
JP 72005558 B		N/A
000 N/A		

INT-CL (IPC): C03C003/22

ABSTRACTED-PUB-NO: NL 7000538A

BASIC-ABSTRACT:

Transparent mouldings of glass ceramics with low heat expansion are produced by melting of glass to a basic glass and annealing of the objects produced from it in accordance with NL 6808826 employing a glass containing after synthesis the components Li<sub>2</sub>O, MgO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and SiO<sub>2</sub> in such stoichiometric ratios that the theoretically max. possible (SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) content of quartz mixed crystals that can be crystallised is 70-75.5 wt%; calcd. from the general formula Li<sub>2</sub>-2(vtw)

Mg<sub>y</sub>Zn<sub>w</sub>O<sub>Al2O3</sub>.<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.<sub>(y-zx)</sub>SiO<sub>2</sub>, and the given glass composition after synthesis.

Thermal expn. coefft. in the range -30 to +70 degrees C is 0 plus-minus  $1.5 \times 10^{-7}$  phi degrees C.

TITLE-TERMS: PREPARATION COMPACT TRANSPARENT GLASS CERAMIC ARTICLE

DERWENT-CLASS: L01

⑥

Int. Cl.: C 03 c, 3/22

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

⑦

Deutsche Kl.: 32 b, 3/22



⑩

# Offenlegungsschrift 1 902 432

⑪

Aktenzeichen: P 19 02 432.9

⑫

Anmeldetag: 18. Januar 1969

⑬

Offenlegungstag: 17. September 1970

Ausstellungspriorität: —

⑭

Unionspriorität

⑮

Datum: —

⑯

Land: —

⑰

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung: Verfahren zum Herstellen kompakter transparenter  
Glaskeramik-Formteile

⑳

Zusatz zu: 1 596 860

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: Jenaer Glaswerk Schott & Gen., 6500 Mainz

Vertreter: —

㉓

Als Erfinder benannt: Petzoldt, Dipl.-Chem. Dr. Jürgen, 6500 Mainz-Mombach

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

JENAer GLASWERK  
Schott & Gen.

6500 M a i n z

Verfahren zum Herstellen kompakter transparenter  
Glaskeramik-Formteile

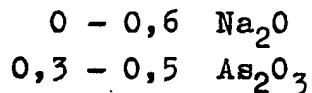
Zusatzanmeldung zu P 15 96 860.2

Die Erfindung betrifft die Herstellung von kompakten, d.h. von relativ dicken Glaskeramikartikeln.

In der Anmeldung P 15 96 860.2 ist beschrieben worden, auf welche Weise man leicht verarbeitbare Gläser erschmelzen kann, die sich durch kontrollierte Kristallisation in den glasig-kristallinen Zustand überführen lassen, und zwar derart, daß transparente Glaskeramiken mit niedrigen thermischen Längsdehnungskoeffizienten entstehen. Es wurde gezeigt, daß besonders dann Gläser leicht in den transparenten, glasig-kristallinen Zustand umzuwandeln sind, wenn sie im Zusammensetzungsbereich in Gew.-%

35 - 70	$SiO_2$
17 - 30	$Al_2O_3$
2 - 17	$P_2O_5$
2 - 6	$Li_2O$
0 - 4	$MgO$
0 - 5	$ZnO$
1,5 - 6	$TiO_2$
0,5 - 3	$ZrO_2$

009838/0825



liegen, mit der Maßgabe, daß sie mindestens zu 90 Gew.-% der stöchiometrischen Zusammensetzung eines Mischkristalls mit Quarzstruktur der allgemeinen Form  $\text{Li}_{2-2(v+w)}\text{Mg}_v\text{Zn}_w\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{AlPO}_4\cdot(y-2x)\text{SiO}_2$  entsprechen. Bei Verwendung von Gläsern des genannten Zusammensetzungsbereiches lassen sich transparente Glaskeramiken mit thermischen Längsdehnungskoeffizienten zwischen  $-6 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$  und  $+35 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$  im T-Bereich von  $20-300\text{ }^\circ\text{C}$  herstellen. Besonders interessant sind Materialien, deren linearer Dehnungskoeffizient im Temperaturgebiet, in dem sie benutzt werden sollen, wenig von Null abweicht. Die in der Patentanmeldung P 15 96 860.2 beschriebenen Glaszusammensetzungen eignen sich ohne Einschränkung zur Herstellung von dünnwandigen Glaskeramikgegenständen (Press-, Blas-, Walzartikel). Die Keramisierungsprozesse laufen bei deren Herstellung verhältnismäßig schnell ab (Aufheizgeschwindigkeiten von  $120-240\text{ }^\circ\text{C}/\text{Std.}$  und Haltezeiten von 2-8 Std.y).

Bei der Herstellung von kompakten, d.h. relativ großen und dicken Glaskeramikartikeln müssen jedoch Keramisierungsprogramme gewählt werden, deren Aufheizgeschwindigkeiten so bemessen sind, daß sie der geringen Wärmeleitfähigkeit der Glaskeramikausgangsgläser Rechnung tragen. Soll z.B. ein kompaktes Gußstück keramisiert werden, wofür Aufheizgeschwindigkeiten in der Größenordnung von  $240\text{ }^\circ\text{C}$  pro Stunde angewendet werden, so würde der zu schnelle Temperaturanstieg dazu führen, daß in dem Gußstück in den Außenzonen, welche die Keramisierungstemperatur zuerst erreichen, die Kristallisation zuerst einsetzt. Dabei würden sich in diesen Außenzonen der Gußstücke die linearen Wärmedehnungskoeffizienten und die Volumina verringern, was zu einer Zerstörung der Gußstücke führen kann. Je größer das Verhältnis des Volumens zur Oberfläche eines zu keramisierenden Gußstückes ist, umso schwerer wird es, den gesamten

009838/0825

Block so zu kristallisieren, daß alle Teile des Stückes die gleiche Temperaturbehandlung erfahren. Nun werden z. B. Scheiben aus transparenter Glaskeramik mit linearen thermischen Ausdehnungs-Koeffizienten, die nahe dem Wert Null liegen, mit Durchmessern von mehreren Metern, wobei die Dicke 1/6 des Durchmessers sein soll, als Träger für astronomische Spiegel verwendet. Für solche Spiegelscheiben wird gefordert, daß der Dehnungswert des Materials an jeder Stelle der Scheibe gleich ist und im Temperaturbereich zwischen -30 und +70 °C höchstens um  $\pm 1,5 \cdot 10^{-7}$  /° C von Null abweicht.

Nach dem Stand der Technik (Brit. P. 1.124.002) sind Spiegelscheiben erheblichen Volumens aus Glaskeramiken anderer Zusammensetzungsbereiche mit homogenen Ausdehnungswerten um Null nur durch komplizierte thermische Behandlung herstellbar, da es auch mit den dort beschriebenen Zusammensetzungen schwer ist, die Ausdehnungswerte der Glaskeramiken zumindestens in einem Temperaturbereich von etwa 50 °C unabhängig von den Keramisierungsbedingungen zu machen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Weg zu finden, der es ermöglicht, kompakte Stücke von Gläsern des erfindungsgemäßen Zusammensetzungsbereiches auf sichere Weise so zu keramisieren, daß kompakte Glaskeramikstücke entstehen, deren thermischer Längsdehnungskoeffizient im gesamten Gußstück gleich ist und der dabei höchstens um  $\pm 1,5 \cdot 10^{-7}$  im Temperaturbereich von -30 bis +70 °C vom Wert Null abweicht.

Zur Lösung der gestellten Aufgabe müssen innerhalb des erfindungsgemäßen Zusammensetzungsbereiches Gläser gefunden werden, die sich in einem möglichst weiten Temperaturbereich in den transparenten glasig-kristallinen Zustand derart überführen lassen, daß der Ausdehnungswert der Glaskeramik innerhalb dieses Temperaturbereiches unabhängig von der Kristallisations-temperatur wird. Erst wenn die Voraussetzung erfüllt ist, daß

009838/0825

ein solcher Temperaturbereich etwa 100 °C beträgt, kann man damit rechnen, daß durch die Keramisierung eines großen Gußstückes etwa mit den Abmessungen, wie sie für Teleskopspiegel-scheiben üblich sind, ein Glaskeramikkörper mit homogenem Ausdehnungswert im gesamten Gußstück sicher erhalten werden kann.

Es ist bekannt, daß die transparenten Glaskeramiken mit niedrigen thermischen Längsdehnungskoeffizienten als Hauptkristallphase zu 50-80 % h-Quarzmischkristalle (auch h-Eukryptit-Mischkristalle oder h-Eukryptit-ähnliche Kristalle genannt) enthalten. Bei diesem Kristallisationsprodukt handelt es sich um sogenannte metastabile Kristallphasen. Man muß deshalb damit rechnen, daß diese Kristallphasen bei den Kristallisationstemperaturen ihre Zusammensetzungen und/oder ihre Struktur verändern, oder sich sogar in völlig andere Kristallphasen verwandeln. Diese Vorgänge laufen umso schneller ab, je höhere Kristallisationstemperaturen gewählt werden. Da die Kristallphase einer Glaskeramik im wesentlichen den Ausdehnungswert bestimmt, ist der Dehnungswert des Materials empfindlich vom Strukturzustand und der Menge der kristallinen Phase abhängig. Die Menge an Quarz-Mischkristallen in den erfindungsgemäßen transparenten Glaskeramiken erreicht, wie röntgenographische Untersuchungen gezeigt haben, bereits bei Kristallisationstemperaturen von  $(T_g + 100)$  °C nach Zeiten ab 4 Std. einen Maximalwert, der sich bei längeren Haltezeiten bei diesen Temperaturen (mehrere 100 Stunden) kaum noch verändert. Es zeigte sich, daß der Strukturzustand der Quarz-Mischkristalle einen viel stärkeren Einfluß auf die Dehnungswerte der erfindungsgemäßen Glaskeramiken hatte, als geringe Schwankungen in bezug auf den Gehalt an Quarzmischkristallen der Glaskeramiken.

Es wurde nun gefunden, daß Quarzmischkristalle der allgemeinen Form  $Li_{2-2(v+w)}^{+}Mg_v^{2+}Zn_w^{2+} \cdot 0 \cdot Al_2O_3 \cdot xAlPO_4 \cdot (y-2x)SiO_2$ , wie sie die transparenten Glaskeramiken der vorliegenden Erfindung ent-

009838/0825

halten, während des Kristallisationsvorganges laufend ihre chemische Zusammensetzung verändern, und zwar umso schneller, je höher die Kristallisationstemperatur gewählt wird. Dabei steigt der  $[\text{SiO}_2 + \text{AlPO}_4]$ -Gehalt der Mischkristalle mit der Zeit und der Temperatur an. Solange der  $[\text{SiO}_2 + \text{AlPO}_4]$ -Gehalt dieser Mischkristalle den Wert von etwa 78 Gew.-%, wie er röntgenographisch zu ermitteln ist, nicht erreicht hat, wird durch die Zusammensetzungänderung der Kristallphase während des Temperns keine merkliche Veränderung des Dehnungswertes der Glaskeramik hervorgerufen. Wird der Wert von 78 Gew.-%  $[\text{SiO}_2 + \text{AlPO}_4]$  jedoch überschritten, beginnt sich eine Modifikationsänderung der Quarz-Mischkristalle in einem Ansteigen der Dehnungswerte im Bereich von Zimmertemperatur bemerkbar zu machen. Enthalten die Quarz-Mischkristalle einer Glaskeramik der vorliegenden Erfindung mehr als 78 Gew.-%  $\text{SiO}_2 + \text{AlPO}_4$ , so wird der  $\alpha$ -Wert der Glaskeramik im Bereich von -30 bis +70 °C sehr stark von der Kristallisationstemperatur und der Kristallisationszeit abhängig; er nimmt zu und wird außerdem noch deutlich Temperatur-abhängig. Soll ein Glas des erfindungsgemäßen Zusammensetzungsbereiches zur Herstellung von kompakten Glaskeramikstücken mit Dehnungswerten um Null geeignet sind, wobei die Dehnungswerte zumindestens im Temperaturbereich um Zimmertemperatur nicht T-abhängig sein sollen, sind Zusammensetzungen zu vermeiden, aus denen Quarz-Mischkristalle kristallisieren können, die mehr als 78 Gew.-%  $[\text{SiO}_2 + \text{AlPO}_4]$  enthalten, da die Gefahr besteht, daß einmal die geforderte Ausdehnung von  $0 \pm 1,5 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  im Bereich von -30 bis +70 °C nicht eingesetzt werden kann, da zu hohe  $\alpha$ -Werte durch eine Tief-Quarz-Natur der Struktur der Mischkristalle entstehen, und da zum anderen Zonen verschiedener Temperaturvorgeschichte innerhalb eines kompakten Gußstückes unterschiedliche Dehnungswerte aufweisen können. Letzteres kommt dadurch zustande, daß bei unterschiedlichen Temperaturbedingungen Quarz-Mischkristalle mit unterschiedlichen  $[\text{SiO}_2 + \text{AlPO}_4]$ -Gehalten entstehen, deren Temperaturabhängigkeit ihrer Dehnungswerte von ihrer chemischen Zusammensetzung abhängen.

009838/0825

Es wurde weiter gefunden, daß aus einem Glase des erfundungsgemäßen Zusammensetzungsbereiches bei der Herstellung einer transparenten Glaskeramik mit Dehnungswerten um Null dann Quarz-Mischkristalle entstehen, durch deren Zusammensetzungsänderungen während des Kristallisationsvorganges in einem Temperaturbereich von etwa 100 °C keine merklichen Ausdehnungsveränderungen bewirkt werden, wenn das Ausgangsglas so zusammengesetzt ist, daß der theoretische  $[\text{SiO}_2 + \text{AlPO}_4]$ -Gehalt, den die aus dem Glase kristallisierenden Quarzmischkristalle nach Synthese maximal aufweisen können, nicht höher als 75,5 Gew.-% ist. Dieser theoretische  $[\text{SiO}_2 + \text{AlPO}_4]$ -Gehalt wird aus der Mischkristallformel  $\text{Li}_{2-2(v+w)}\text{Mg}_v\text{Zn}_w\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{AlPO}_4\cdot(y-2x)\text{SiO}_2$  und den Gehalten an  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{SiO}_2$  des Ausgangsglases nach Synthese stöchiometrisch berechnet. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Verdampfungsverluste bei Schmelzen solcher Gläser in Tiegeln oder Wannen den maximal möglichen  $[\text{SiO}_2 + \text{AlPO}_4]$ -Gehalt der Quarz-Mischkristalle noch nicht bis auf 78 Gew.-% erhöhen, wenn von einem Synthesewert von 75,5 Gew.-%  $[\text{SiO}_2 + \text{AlPO}_4]$  ausgegangen wird, so daß die Herstellung von transparenten Glaskeramiken mit Konstanten, im Bereich von -30 bis +70 °C kaum temperatur-abhängigen Dehnungswerten bei variierbaren Keramisierungstemperaturen möglich ist.

Die Aufgabe, kompakte Glaskeramikstücke herzustellen, deren thermischer Längsdehnungskoeffizient im gesamten Gußstück gleich ist und im Temperaturbereich von -30 bis +70 °C um höchstens  $\pm 1,5 \cdot 10^{-7}$  vom Werte Null abweicht, wird erfahrungsgemäß gelöst, indem man ein gemäß der vorstehenden Beschreibung zusammengesetztes Glas, d.h. ein Glas, daß die Komponenten  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{SiO}_2$  in solchen stöchiometrischen Verhältnissen enthält, daß die maximal möglichen  $(\text{SiO}_2 + \text{AlPO}_4)$ -Gehalte der aus einem solchen Glase kristallisierbaren Quarz-Mischkristalle im Bereich von 70-75,5 Gew.-%

009838/0825

liegen, wenn man diese Werte nach der Mischkristall-Formel  $Li_{2-2(v+w)}^{Mg} Zn_w^{Al} \cdot O \cdot Al_2O_3 \cdot xAlPO_4 \cdot (y-2x)SiO_2$  und der gegebenen Glaszusammensetzung nach Synthese in Gew.-% berechnet, durch kontrollierte Kristallisation in eine Glaskeramik umwandelt.

Die obere Grenze des genannten Zusammensetzungsbereiches (75,5 Gew.-%  $SiO_2 + AlPO_4$ ) ist, wie vorher beschrieben, dadurch gegeben, daß aus Gläsern, aus denen Quarz-Mischkristalle mit höheren  $[SiO_2 + AlPO_4]$ -Gehalten auskristallisieren können, Glaskeramiken entstehen, deren linearen Dehnungswerte durch Modifikationsänderungen der Quarz-Mischkristalle im Bereich von -30 bis +70 °C stark Temperatur-abhängig werden, und daß darüber hinaus die Dehnungswerte der Glaskeramiken deutlich von ihrer Kristallisationstemperatur, die den  $[SiO_2 + AlPO_4]$ -Gehalt der Quarz-Mischkristalle bestimmt, abhängig werden, eine Tatsache, die eine Herstellung kompakter Glaskeramik-Formteile mit homogenen Dehnungswerten mit  $0 \pm 1,5 \cdot 10^{-7} / ^\circ C$  unmöglich macht.

Eine Erniedrigung der  $[SiO_2 + AlPO_4]$ -Gehalte der Quarz-Mischkristalle einer erfindungsgemäßen Glaskeramik kann gemäß der mehrmals genannten allgemeinen Mischkristall-Formel erreicht werden, wenn die  $LiAlO_2$ - und/oder  $MgAl_2O_4$  und/oder die  $ZnAl_2O_4$ -Gehalte erhöht werden. Soll dabei die Null-Ausdehnung der Glaskeramik gewahrt bleiben, so müssen die drei Komponenten stets in bestimmten Verhältnissen im Mischkristall nebeneinander vorliegen. Eine Erhöhung des  $MgAl_2O_4$ -Gehalts fordert eine gleichzeitige Erhöhung des  $ZnAl_2O_4$ -Gehalts um den gleichen Betrag oder eine Erhöhung des  $LiAlO_2$ -Gehalts um etwa 20 % dieses Betrages. Je höher nun der  $Li_2O$ -Gehalt der Glaskeramik wird, umso schneller laufen während der Umwandlung die Kristallisationsvorgänge ab, was besonders im Hinblick auf zu schnell frei werdende Kristallisationswärmen zu beachten ist. Die Keramisierung kompakter Gußstücke aus Gläsern, die mehr als 4,5 Gew.-%  $Li_2O$  enthalten, wird aus diesem Grunde er-

009838/0825

schwert. Je höher die ZnO-Gehalte eines erfindungsgemäßen Glases sind, umso leichter zersetzen sich Quarz-Mischkristalle, die aus einem solchen Glase kristallisieren, unter Abgabe von  $ZnAl_2O_4$  bei gleichzeitiger Erhöhung ihrer  $[SiO_2+AlPO_4]$ -Gehalte. Diese Erscheinung führt dazu, daß die Dehnungswerte entsprechend zusammengesetzter Glaskeramiken wieder deutlich von ihren Kristallisationstemperaturen abhängen und darüber hinaus merkliche Temperaturabhängigkeit der Dehnungswerte zeigen; Erscheinungen die bei der Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe zu vermeiden sind.

Aus den beschriebenen Befunden ergibt sich, daß kompakte Glaskeramik-Formteile mit homogenen Dehnungswerten, die temperaturunabhängig sein sollen und nahe dem Werte Null liegen, aus Gläsern des erfindungsgemäßen Zusammensetzungsbereiches nur dann sicher durch kontrollierte Temperaturbehandlung hergestellt werden können, wenn man von Gläsern ausgeht, aus denen Quarz-Mischkristalle kristallisieren, deren maximal möglicher  $(SiO_2+AlPO_4)$ -Gehalt zwischen 70 und 75,5 Gew.-% liegt, wenn man zur Berechnung dieser Werte die Synthesezusammensetzung der Gläser und die allgemeine Mischkristallformel  $Li_{2-2(v+w)}^{Mg_v} Zn_w \cdot O \cdot Al_2O_3 \cdot xAlPO_4 \cdot (y-2x)SiO_2$  verwendet. Der  $SiO_2+AlPO_4$ -Gehalt der Mischkristalle in den Glaskeramiken lässt sich röntgenographisch kontrollieren.

Die Angabe von 70 bis 75,5 Gew.-%  $[SiO_2+AlPO_4]$  gilt dabei für solche Gläser, bei denen das Konzentrationsverhältnis  $SiO_2/P_2O_5 = 6,5$  nicht unterschritten wird.

Die Konzentration von Keimbildnern ( $TiO_2+ZrO_2$ ) sollte in Gläsern, aus denen kompakte Stücke gegossen werden, zur Vermeidung unerwünschter Kristallisationen während des Abkühlens der Gußstücke nach dem Guß (Brit.P. 1.124.002) möglichst gering gehalten werden. Doch darf in den erfindungsgemäßen Gläsern das Verhältnis  $P_2O_5:TiO_2$  nicht größer sein als 4, da

009838/0825

bei höheren Werten die Herstellung transparenter Glaskeramikmaterialien durch kontrollierte Kristallisation auch bei Anwendung langzeitiger Temperprogramme sehr erschwert wird.

Das folgende Beispiel beschreibt die Herstellung einer transparenten Glaskeramik, die in Form kompakter Gußstücke gefertigt werden kann, deren linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient im Bereich von -30 bis + 70° wenig temperaturabhängig ist, im Bereich von  $0 \pm 1,5 \cdot 10^{-7} /^{\circ}\text{C}$  liegt, dessen Absolutwert innerhalb eines Bereiches von 100 °C vernachlässigbar wenig von der Kristallisationstemperatur abhängig ist und der an allen Orten des Gußstückes den selben Wert aufweist.

Beispiel: Ein Glas der Zusammensetzung nach Synthese in  
Gew.-%:

55,5	$\text{SiO}_2$	als Quarzmehl
25,3	$\text{Al}_2\text{O}_3$	als Tonerdehydrat
7,9	$\text{P}_2\text{O}_5$	als Aluminiumorthophosphat
3,7	$\text{Li}_2\text{O}$	als Lithiumcarbonat
1,4	$\text{ZnO}$	als Zinkoxid
1,0	$\text{MgO}$	als Magnesiumcarbonat
2,3	$\text{TiO}_2$	als Titanoxid
1,9	$\text{ZrO}_2$	als Zirkonoxid
0,5	$\text{Na}_2\text{O}$	als Natriumnitrat
0,5	$\text{As}_2\text{O}_3$	als Arsenik

wurde in einem keramischen Hafen oder in einer Wanne bei 1600 °C erschmolzen, geläutert, homogenisiert und bei 1400 °C zu kompakten Stücken gegossen. Entsprechend seiner für im Vergleich zu bekannten Gläsern, die durch kontrollierte Kristallisation in Glaskeramiken mit tiefer thermischer Ausdehnung umgewandelt werden können, niedrigen Zähigkeit (Temperatur bei einer Zähigkeit von  $10^4$  poise = 1260 °C) lässt sich das Glas der beschriebenen Zusammensetzung im schmelzflüssigen Zustand bei Temperaturen zwischen 1550-1600 °C durch

009838/0825

Röhren gut homogenisieren, eine Tatsache, die eine wesentliche Voraussetzung für die Möglichkeit darstellt, kompakte Glaskeramikgußstücke in schlierenfreier bzw. schlierenärmer Qualität herzustellen. Durch die vergleichsweise niedrige Zähigkeit wird außerdem der Läutervorgang erleichtert.

Der  $[\text{SiO}_2 + \text{AlPO}_4]$ -Gehalt, den Quarzmischkristalle theoretisch maximal aufweisen können, die aus einem Glase der angegebenen Zusammensetzung kristallisierbar sind, ergibt sich durch folgende Rechnung:

3,7 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{O}$  benötigen 12,6 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , um als  $\text{LiAlO}_2$  in den Quarz-MK eingebaut zu werden.

1,0 Gew.-%  $\text{MgO}$  benötigen 2,5 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , um als  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  in den Quarz-MK eingebaut zu werden.

1,4 Gew.-%  $\text{ZnO}$  benötigen 1,8 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , um als  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  in den Quarz-MK eingebaut zu werden.

7,9 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$  benötigen 5,5 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , um als  $\text{AlPO}_4$  in den Quarz-MK eingebaut zu werden.

Das sind zusammen 36,4 Gew.-%  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  u.  $\text{AlPO}_4$ , dazu kommen 55,3 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ . Das heißt: 91,7 Gew.-% der angegebenen Glaszusammensetzung können theoretisch als Quarzmischkristalle mit der angegebenen Mischkristallform kristallisieren. Der  $[\text{SiO}_2 + \text{AlPO}_4]$ -Gehalt dieser Mischkristalle errechnet sich zu 68,7 Gew.-%. Bezieht man nun alle Komponenten auf 100 %, da ja die Kristallisation an  $[\text{SiO}_2 + \text{AlPO}_4]$  im Mischkristall berechnet werden soll, so ergibt sich ein  $\text{SiO}_2 + \text{AlPO}_4$ -Anteil von 74,9 Gew.-%, den höchstens ein Quarzmischkristall enthalten kann, der aus einem Glase der genannten Zusammensetzung auskristallisiert.

009838/0825

Die gegossenen Glasstücke wurden gekühlt (Kühltemperatur 680 °C) und anschließend den in der nachfolgenden Tabelle beschriebenen Temperaturbehandlungen unterworfen, wobei sich transparente Glaskeramiken bildeten, die zu 65-75 % aus h-Quarzmischkristallen bestanden, die in durchschnittlichen elektronenmikroskopisch und röntgenographisch ermittelten Kristallitgrößen von etwa 500 Å vorlagen. Es wurde festgestellt, daß die größten, in den Glaskeramiken vorliegenden Kristallite eine Erstreckung von 0,2  $\mu$  nicht überschritten.

Aus den Temperproben wurden 10 cm lange Rundstäbe mit 3 mm Ø hergestellt, an denen die Dehnungskurven im Temperaturbereich von -30 bis +70 °C mit Hilfe eines Quarzglasdilatometers gemessen wurden. Aus solchen Kurven wurden die in der Tabelle angegebenen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,2 \cdot 10^{-7} /^{\circ}\text{C}$  bestimmt. Die röntgenographisch ermittelten  $[\text{SiO}_2 + \text{AlPO}_4]$ -Gehalte dieser Quarz-Mischkristalle, die gleichmäßig verteilt in den untersuchten Glaskeramiken vorlagen, unterschieden sich maximal um 2 Gew.-% voneinander.

009838/0825

Tabelle 1

Aufheizgeschwindigk.	Keramisierungs-temp.	Keramisierungszeit	$\alpha$ 20 bis $10^7$ [ $^{\circ}$ C $^{-1}$ ]	$\alpha$ -30 $^{\circ}$ C 20-50 $^{\circ}$ C $10^7$ [ $^{\circ}$ C $^{-1}$ ]
8 $^{\circ}$ C/Std.	750 $^{\circ}$ C	8 Std.	-1,0	-0,6
8 $^{\circ}$ C/Std.	750 $^{\circ}$ C	48 Std.	-1,4	-0,7
8 $^{\circ}$ C/Std.	750 $^{\circ}$ C	100 Std.	-1,2	-0,7
8 $^{\circ}$ C/Std.	780 $^{\circ}$ C	72 Std.	-0,4	-0,8
8 $^{\circ}$ C/Std.	800 $^{\circ}$ C	8 Std.	-0,3	-0,6
8 $^{\circ}$ C/Std.	800 $^{\circ}$ C	24 Std.	-0,1	-0,4
8 $^{\circ}$ C/Std.	800 $^{\circ}$ C	100 Std.	-0,2	-0,8
8 $^{\circ}$ C/Std.	830 $^{\circ}$ C	3 Std.	-0,2	-0,8
8 $^{\circ}$ C/Std.	830 $^{\circ}$ C	24 Std.	+0,1	-0,2
8 $^{\circ}$ C/Std.	850 $^{\circ}$ C	4 Std.	-1,0	-0,7
8 $^{\circ}$ C/Std.	850 $^{\circ}$ C	8 Std.	-0,7	-0,6
8 $^{\circ}$ C/Std.	870 $^{\circ}$ C	4 Std.	-0,3	-0,1

009838/0825

Die Tabelle zeigt, daß ein Glas der beschriebenen Zusammensetzung in den transparenten glasig-kristallinen Zustand bei Temperaturen überführt werden kann, die in einem Bereich von 750-870 °C verändert werden können, ohne daß im Rahmen der in der Tabelle angegebenen Keramisierungszeiten und Aufheizgeschwindigkeiten Ausdehnungswerte der entstandenen Glaskeramiken um mehr als 1,5  $\alpha$ -Einheiten im Bereich von 20 bis -30 °C und von mehr als 0,7  $\alpha$ -Einheiten im Bereich von 20-50 °C voneinander abweichen. Entsprechend ergab die spannungsoptische Kontrolle eines schlierenfreien transparenten Glaskeramikblockes der beschriebenen Zusammensetzung von 800 mm Ø und 200 mm Dicke, der mit 1,5 °C/Std. auf 800 °C gebracht und dort 16 Stunden gehalten worden war, keine Anhaltspunkte dafür, daß innerhalb des keramisierten Gußstückes Zonen mit unterschiedlichen Ausdehnungswerten entstanden waren.

00983870825

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen transparenter Glaskeramiken mit niedriger Wärmedehnung durch Schmelzen der Glasver- sätze zu einem Grundglas und nachfolgender Wärmebehandlung der aus dem Schmelzfluß geformten Gegenstände, nach Patent- anmeldung P 15 96 860.2, zur Herstellung kompakter Formtei- le aus transparentem glasig-kristallinem Material mit ei- nem thermischen Längsdehnungskoeffizienten von  $0 \pm 1,5 \cdot 10^{-7}$  /°C, der im Bereich von -30 bis +70 °C wenig temperatur- abhängig ist und dessen Wert an jedem Ort des kompakten Glaskeramik-Formteiles annähernd gleich ist, dadurch ge- kennzeichnet, daß man ein Glas verwendet, welches die Komponenten  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{SiO}_2$  nach Synthes in solchen stöchiometrischen Verhältnissen ent- hält, daß der theoretische maximal mögliche  $[\text{SiO}_2 + \text{AlPO}_4]$ -Ge- halt der aus einem solchen Glase kristallisierbaren Quarz- Mischkristalle zwischen 70-75,5 Gew.-% liegt, wenn man diese Werte nach der allgemeinen Mischkristallformel  $\text{Li}_{2-2(v+w)}\text{Mg}_v\text{Zn}_w \cdot \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{AlPO}_4 \cdot (y-2x)\text{SiO}_2$  und der ge- gebenen Glaszusammensetzung nach Synthese berechnet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis  $\text{SiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$  in den erfindungsgemäßen Gläsern den Wert 6,5 nicht unterschreitet.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeich- net, daß das Verhältnis  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$  in den erfindungsgemäßen Gläsern den Wert 4 nicht überschreitet.

009838/0825